

## Die Rolle der Wasserstoffbrückenbindung bei der Ionenassoziation von Ammoniumsalzen

Von

Ulrich Mayer, Viktor Gutmann und Kurt Kösters

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 6. Februar 1976)

### *The Role of Hydrogen Bonding in Ion Association of Ammonium Salts*

The dissociation constants of quinuclidinium chloride have been determined in dimethylsulfoxide (*DMSO*), dimethylacetamide (*DMA*), dimethylformamide (*DMF*), propanediol-1,2-carbonate (*PDC*), acetonitrile (*AN*), nitromethane (*NM*) and nitrobenzene (*NB*). The data suggest that the H-atom bonded to the N-atom is sufficiently acidic in order to form H-bridges either with the chloride ion or with solvent molecules. In contrast to the failure of elementary electrostatic models the results have been successfully interpreted by the coordination chemical approach which takes into account the different nucleophilic and electrophilic properties of the solvents.

### 1. Einleitung

Das Assoziationsverhalten sogenannter „Ionophore“ in Lösung wird in der Literatur fast ausschließlich auf Basis elementarer elektrostatischer Modelle interpretiert. In neuerer Zeit konnte jedoch gezeigt werden, daß diese Modelle in jenen Fällen versagen, in denen spezifische Ion—Ion- bzw. Ion—Lösungsmittel-Wechselwirkungen erfolgen<sup>1, 2</sup>. Diese Erkenntnis führte unter anderem auch zu einer Revision des Begriffes „Kontaktionenpaar“<sup>1</sup>. Nach elektrostatischer Auffassung handelt es sich dabei um zwei unmittelbar in Kontakt befindliche, durch rein elektrostatische Kräfte assoziierte Ionen, während nach koordinationschemischer Auffassung in sehr vielen Fällen un-ionisierte Einheiten mit mehr oder minder starken kovalenten Bindungsbeiträgen vorliegen<sup>1</sup>.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten koordinativer Wechselwirkungen spielt die Wasserstoffbrückenassoziation in zahlreichen Systemen eine wichtige Rolle. So konnte z. B. durch Leitfähigkeitsmessungen, spektrophotometrische und polarographische Untersuchun-

gen gezeigt werden, daß in Co(III)- und Cr(III)—Aminkomplexen die an N gebundenen H-Atome sauer fungieren und mit Basen Wasserstoffbrückenbindungen bilden<sup>3, 4</sup>.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß solche Wechselwirkungen auch zwischen den H-Atomen von Ammoniumionen und Basen erfolgen. Wegen der meist geringen Löslichkeiten in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln wurde ein tertiäres Ammoniumsalz, und zwar das Chinuclidinhydrochlorid, als Modellverbindung gewählt. Durch den starren Aufbau des Chinuclidingerüsts sollte eine „Maskierung“ der Lösungsmittelleffekte durch etwaige konformationsbedingte Entropiebeiträge ausgeschlossen werden.

## 2. Experimenteller Teil

*Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel.* Vortrocknung entweder mit  $\text{CaCl}_2$  (*NB*, *NM*, *AN*, *PDC*) oder mit 3 Å-Molekularsieben, anschließend zweimalige Destillation über 80—100 cm-Vakuum- bzw. Füllkörperkolonnen, teils unter Zusatz chemischer Trocknungsmittel ( $\text{CaH}_2$  für *DMSO*, *DMF* und *DMA*;  $\text{P}_2\text{O}_5$  für *NB* und *NM*;  $\text{P}_2\text{O}_5$ , dann  $\text{CaH}_2$  für *AN*), teils nach vorheriger Trocknung mittels 3 Å-Molekularsiebsäulen (*PDC*). Bei jeder Destillation wurden rund 10% Vor- und Nachlauf abgetrennt. Die spezifischen Leitfähigkeiten der gereinigten Lösungsmittel betragen:  $[\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ : *DMSO*:  $9 \cdot 10^{-9}$ , *DMF*:  $1,2 \cdot 10^{-7}$ , *DMA*:  $1,8 \cdot 10^{-8}$ , *PDC*:  $1,4 \cdot 10^{-8}$ , *AN*:  $1,1 \cdot 10^{-8}$ , *NM*:  $2,7 \cdot 10^{-8}$ , *NB*:  $\ll 10^{-9}$ .

Der Wassergehalt der Lösungsmittel wurde nach *Karl Fischer* bestimmt und lag durchwegs unter der Bestimmungsgrenze von  $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ . Der in *PDC* nach zweimaliger Destillation enthaltene Restgehalt an 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol lag gemäß gaschromatographischer Untersuchung unter 30 ppm. Chinuclidinhydrochlorid (Fluka, purum) wurde aus 2-Propanol—Äthanol umkristallisiert und durch anschließendes Absaugen im Ölvak. bei 50 °C getrocknet; nicht-hygroscopische weiße Kristalle, Cl-Gehalt (potentiometrisch): 23,95% gef., 24,01% ber.

*Meßzelle, Meßlösungen.* Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einer zylindrischen thermostatisierbaren Zelle von 200 ml Fassungsvermögen mit einem koachsialen und zwei seitlich angesetzten Schliffstutzen durchgeführt. Durch den koachsialen Schliffstutzen wird eine Tauchelektrode mit blanken Platinblechen (Zellenkonstante etwa  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ) in das Gefäß eingesetzt, die seitlich oben angesetzten Stutzen dienen zum Einbringen des festen Elektrolyten bzw. zum Spülen der Zelle mit getrocknetem Reinstickstoff. Das Füllen der Zelle wurde unter trockenem  $\text{N}_2$  in einer Glove-Box (Vakuum Atmospheres Corporation) mit automatischer Gasumwälzung und Trocknung vorgenommen. Das genaue Lösungsmittelvolumen wurde durch Wägung ermittelt. Zur Herstellung der Konzentrationsreihen wurde der feste (nichthygroscopische) Elektrolyt in Mikroplatinblechen eingewogen, die unter  $\text{N}_2$ -Überdruck in das Leitfähigkeitsgefäß eingebracht wurden. Zur Durchmischung diente ein Magnetrührer. Die Eichung der Zelle erfolgte mit KCl-Lösungen bekannter spezif. Leitfähigkeit. In jedem Lösungsmittel wurden im allgemeinen zwei Konzentrationsreihen hergestellt, und zwar jeweils im Bereich von rund einer Zehnerpotenz. Die Meßbereiche der Parallelmessungen wurden (soweit aus

Tabelle 1. Leitfähigkeit von *Chinuclidinhydrochlorid* in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C

Lösungs- mittel	1. Meßreihe		2. Meßreihe	
	$c \cdot 10^4$ Mol/l	$\Lambda$ , $\Omega^{-1} \text{ cm}^2$	$c \cdot 10^4$ Mol/l	$\Lambda$ , $\Omega^{-1} \text{ cm}^2$
<i>DMSO</i>	4,8594	37,862	10,195	36,062
	8,7780	36,523	17,245	34,371
	13,572	35,256	25,958	32,710
	18,502	34,193	36,442	30,618
	25,717	32,878	49,624	29,499
	32,937	31,717	63,870	28,077
	41,199	30,494	79,616	26,790
	50,911	29,441	97,712	25,558
<i>DMA</i>	4,8811	34,531	9,4869	27,045
	8,8193	27,873	15,830	22,135
	12,674	24,217	25,398	18,188
	18,973	20,584	34,134	16,035
	25,460	18,216	44,447	14,301
	32,663	16,376	57,782	12,726
	39,795	15,027	71,783	11,555
	49,202	13,708	87,712	10,560
<i>DMF</i>	5,0974	53,122	9,9669	43,059
	8,3879	45,678	17,175	35,599
	13,106	39,270	26,291	30,337
	19,154	34,284	36,720	26,612
	25,730	30,653	48,989	23,682
	33,266	27,728	63,638	21,265
	41,347	25,410	79,407	19,376
	50,216	23,504	98,237	17,715
<i>AN</i>	4,2431	56,572	9,2551	40,751
	7,9739	43,528	16,615	31,584
	12,183	36,293	26,081	25,858
	17,206	31,201	37,511	21,987
	24,251	26,794	50,758	19,216
	31,323	23,922	64,147	17,328
	40,176	21,420	79,138	15,806
	50,562	19,340	98,602	14,361
<i>NM</i>	5,1420	23,814	9,6504	18,085
	9,2069	18,477	16,243	14,362
	13,011	15,873	25,052	11,864
	18,047	13,735	35,800	10,158
	24,152	12,083	47,795	8,9749
	31,310	10,791	61,505	8,0808
	38,987	9,8171	77,818	7,3448
	48,061	8,9748	95,728	6,7771
<i>PDC</i>	3,2167	18,640	14,782	11,039
	5,3304	15,966	19,004	9,9916
	7,9012	13,958	24,094	9,0727
	11,068	12,334	29,647	8,3198
<i>NB</i>	4,0144	1,7032	20,853	0,9054
	6,7759	1,3762	27,647	0,8268
	10,796	1,1474	35,055	0,7704
	15,268	1,0095	43,848	0,7245

Löslichkeitsgründen möglich) so gewählt, daß eine Überlappung von etwa einer halben Größenordnung gegeben war. Der so erfaßte Gesamtkonzentrationsbereich lag meistens bei  $\approx 5 \cdot 10^{-4}$  —  $10^{-2}$  Mol/l. Sämtliche Messungen wurden bei  $25 \pm 0,1$  °C mit einer Wayne-Kerr Universal-Leitfähigkeitsmeßbrücke Typ B 642 durchgeführt.

### 3. Meßergebnisse und Auswertung

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Auswertung der Messungen erfolgte nach *Fuoss* und *Kraus*<sup>5</sup> mittels eines Computerprogrammes an einer CDC Cyber 74 Rechenanlage. Diese Methode liefert bei Systemen mit Ionenpaardissoziationskonstanten  $K \lesssim 10^{-2}$  Mol/l Resultate, welche mit den nach der aufwendigeren erweiterten Leitfähigkeitsgleichung von *Fuoss* und *Onsager*<sup>6</sup> vergleichbar sind.

Folgende physikalische Daten der Lösungsmittel werden zur Berechnung verwendet:

Tabelle 2. Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und Viskositäten  $\eta$  bei 25 °C

	$\epsilon$	$\eta$ , P
<i>DMSO</i>	46,68	0,01996
<i>DMA</i>	37,78	0,00919
<i>DMF</i>	36,71	0,00802
<i>PDC</i>	65,00	0,0251
<i>AN</i>	36,02	0,003448
<i>NM</i>	36,67	0,00627
<i>NB</i>	34,69	0,01839

Der für die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten erforderliche Zentrum-zu-Zentrum-Abstand der Ionen wurde mit 311 pm angenommen. Dieser Abstand entspricht einer Anordnung der Ionen im „Ionenpaar“, bei der das Chloridion unmittelbar an das saure Wasserstoffatom des Ammoniumions koordiniert ist. Da eine Bildung lösungsmittelseparierter Ionenpaare a priori nicht ausgeschlossen werden kann, wurden die Berechnungen auch mit größeren Abstandswerten durchgeführt. Die Resultate zeigen, daß bei den untersuchten Systemen durchwegs nicht-lösungsmittelseparierte „Ionenpaare“ vorliegen. Die in Tab. 3 angegebenen  $\Lambda_0$ - und  $K_{\text{Diss.}}$ -Werte gelten daher für einen Zentrum-zu-Zentrum-Abstand von 311 pm.

Bei den Lösungsmitteln *DMSO*, *DMA* und *DMF* stimmen die an den verdünnteren Lösungen (1. Meßreihe) ermittelten  $K_{\text{Diss.}}$ - und

Tabelle 3. Dissoziationskonstanten und Grenzleitfähigkeiten von Chinacridinhydrochlorid in verschiedenen Lösungsmitteln, berechnet unter Verwendung verschiedener Datensätze ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $r = 311 \text{ pm}$ )

Lösungsmittel	1. Meßreihe (niederer Konzentrationsbereich)			2. Meßreihe (höherer Konzentrationsbereich)		
	$K_{\text{Diss. Mol/l}}$	$\Lambda_0, \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	Anzahl der ausgewerteten Meßpunkte*	$K_{\text{Diss. Mol/l}}$	$\Lambda_0, \Omega^{-1} \text{ cm}^2$	Anzahl der ausgewerteten Meßpunkte*
<i>DMSO</i>	$1,195 \cdot 10^{-2}$	40,34	8	$1,241 \cdot 10^{-2}$	39,99	8
<i>DMA</i>	$1,802 \cdot 10^{-4}$	76,02	8	$1,720 \cdot 10^{-4}$	77,37	8
<i>DMF</i>	$4,088 \cdot 10^{-4}$	91,11	8	$4,177 \cdot 10^{-4}$	90,19	8
<i>PDC</i>	$2,737 \cdot 10^{-4}$	31,67	8			
<i>PDC</i>	$2,739 \cdot 10^{-4}$	31,66	5			
<i>AN</i>	$7,835 \cdot 10^{-5}$	160,01	8	$1,400 \cdot 10^{-4}$	124,29	8
<i>AN</i>	$6,346 \cdot 10^{-5}$	175,04	5	$8,547 \cdot 10^{-5}$	153,35	5
<i>AN</i>	$6,097 \cdot 10^{-5}$	178,01	4	$6,824 \cdot 10^{-5}$	169,04	3
<i>NM</i>	$9,328 \cdot 10^{-5}$	67,51	8	$4,343 \cdot 10^{-4}$	37,25	8
<i>NM</i>	$5,453 \cdot 10^{-5}$	84,78	5	$1,211 \cdot 10^{-4}$	60,26	5
<i>NM</i>	$4,704 \cdot 10^{-5}$	90,36	4	$6,678 \cdot 10^{-5}$	77,41	3

\* Volle Zahl von Meßpunkten = 8; bei reduzierter Zahl von Meßpunkten wurde immer mit den Werten der jeweils verdünntesten Lösungen gerechnet.

$\Lambda_0$ -Werte gut mit den an den konzentrierteren Lösungen (2. Meßreihe) erhaltenen Werten überein. Die entsprechenden *Fuoss-Kraus*-Funktionen  $F(z)/\Lambda - \Lambda \cdot f \pm \cdot c/F(z)$ , sind Gerade aus deren Ordinatenabschnitt und Steigung die  $\Lambda_0$ - und  $K_{\text{Diss.}}$ -Werte in bekannter Weise erhalten werden<sup>5</sup>.

In *AN* und *NM* weichen dagegen die  $K_{\text{Diss.}}$  und  $\Lambda_0$ -Werte der 2. Meßreihe (konzentriertere Lösungen) beträchtlich von denen der 1. Meßreihe ab. Eine graphische Darstellung zeigt<sup>7</sup>, daß die entsprechenden *Fuoss-Kraus*-Funktionen gekrümmt sind, was auf das Vorliegen höherer Ionenaggregate neben den einfachen Ionenpaaren hinweist. Da in diesem Fall eine exakte Analyse der Leitfähigkeitskurven nicht ohne zusätzliche Annahmen (Art der Ionenaggregation, Grenzleitfähigkeiten der Clusterionen) möglich ist, wurde zur Bestimmung von  $K_{\text{Diss.}}$  und  $\Lambda_0$  der Ionenpaarbildung ein Näherungsverfahren angewendet. Letzteres beruht auf der Tatsache, daß auf Grund des Massenwirkungsgesetzes mit zunehmender Verdünnung der Anteil an höheren Ionenaggregaten gegenüber der Ionenpaarbildung abnehmen muß. Dementsprechend wurden sämtliche Systeme mit sukzessive reduzierter Zahl von Meßpunkten nochmals durchgerechnet, wobei stets nur die Werte der jeweils verdünntesten Lösungen herangezogen wurden.

Während in den Lösungsmitteln *PDC*, *DMSO*, *DMA* und *DMF* die so erhaltenen  $K_{\text{Diss.}}$ - und  $\Lambda_0$ -Werte praktisch unabhängig von der Zahl der Meßpunkte bzw. dem verwendeten Konzentrationsbereich sind (Tab. 3), wird in *AN* und *NM* eine Abnahme der Dissoziationskonstanten und gleichzeitige Zunahme der Grenzleitfähigkeiten mit abnehmender Zahl der Meßpunkte, d. h. also mit abnehmender Konzentration der Lösungen beobachtet. Wie Tab. 3 zeigt, konvergieren die  $K_{\text{Diss.}}$ - und  $\Lambda_0$ -Werte mit abnehmender Zahl der Meßpunkte ziemlich rasch gegen Grenzwerte, die die gesuchten Werte des Ionenpaarbildungsgleichgewichtes darstellen\*.

Die in Tab. 4 angegebenen  $K_{\text{Diss.}}$ - und  $\Lambda_0$ -Werte wurden daraus durch Extrapolation ermittelt.

Ein Kriterium für die Güte der Näherung stellen neben der Konvergenz die so erhaltenen Grenzleitfähigkeiten  $\Lambda_0$  dar. Während die mit voller Zahl von Meßpunkten (8) berechneten  $\Lambda_0$ -Werte bei *NM* und *AN* wesentlich zu klein sind, stimmen die durch Extrapolation bestimmten Werte gut mit den Grenzleitfähigkeiten anderer 1,1-Elektrolyte überein (Tab. 5). Die in den übrigen Lösungsmitteln

\* Bei gleicher Zahl von Meßpunkten sind die aus der 2. Meßreihe (konzentriertere Lösungen) erhaltenen Näherungswerte jeweils weniger gut als die aus der 1. Meßreihe erhaltenen Werte.

erhaltenen  $\Lambda_0$ -Werte des Chinuclidinhydrochlorids stehen gleichfalls mit den Literaturwerten in Einklang\*.

Das oben beschriebene Näherungsverfahren zur Bestimmung von  $K_{\text{Diss.}}$  und  $\Lambda_0$  versagt im Falle des Nitrobenzols. Wie die *Fuoss*-

Tabelle 4. Dissoziationskonstanten  $K_{\text{Diss.}}$  von Chinuclidinhydrochlorid in verschiedenen Lösungsmitteln, und Lösungsmittleigenschaften bei 25 °C

Lösungs- mittel	$K_{\text{Diss.}}$ Mol/l	$DN$	$\Delta\Delta G_{\text{sv}}(\text{Cl}^-)$ , [kcal/Grammion]	$\epsilon$	$\mu$ , Debye
<i>DMSO</i>	$1,20 \cdot 10^{-2}$	29,8	0,00	46,68	3,90
<i>DMA</i>	$1,80 \cdot 10^{-4}$	27,8	2,45	37,78	3,81
<i>DMF</i>	$4,09 \cdot 10^{-4}$	26,6	1,22	36,71	3,86
<i>PDC</i>	$2,74 \cdot 10^{-4}$	15,1	— 0,14	65,00	4,98
<i>AN</i>	$6,03 \cdot 10^{-5}$	14,1	0,00	36,02	3,96
<i>NM</i>	$3,74 \cdot 10^{-5}$	2,7	— 3,13	36,67	3,57
<i>NB</i>	$\approx 10^{-6}$	4,4	$\approx 1,8$	34,69	4,03

Tabelle 5. Grenzleitfähigkeiten von Chinuclidinhydrochlorid und verschiedenen Tetraalkylammoniumhalogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C

Lösungsmittel	$\Lambda_0$ [ $\Omega^{-1} \text{cm}^2$ ]					
	<i>DMSO</i> <sup>8</sup>	<i>DMA</i> <sup>9</sup>	<i>DMF</i> <sup>10</sup>	<i>PDC</i> <sup>11</sup>	<i>AN</i> <sup>12</sup>	<i>NM</i> <sup>13</sup>
<i>ChHCl</i>	40,34	76,02	91,11	31,66	178,6	100,0
<i>Me<sub>4</sub>NBr</i>	42,63		92,5		195,2	116,89
<i>Et<sub>4</sub>NCl</i>				31,64		110,06
<i>Et<sub>4</sub>NBr</i>	41,12		89,2			110,45
<i>Et<sub>4</sub>NJ</i>	40,86	74,5	87,5		187,3	
<i>Pr<sub>4</sub>NCl</i>	37,83					101,61
<i>Pr<sub>4</sub>NBr</i>	37,45		82,8		171,1	102,13
<i>Pr<sub>4</sub>NJ</i>	36,22	67,9	81,1		172,9	

*Kraus*-Analyse zeigt, liegen in Nitrobenzol ungeachtet des hohen Dipolmoments und der hohen Dielektrizitätskonstante (Tab. 4) selbst in den verdünntesten Lösungen noch beträchtliche Anteile an höheren Ionenaggregaten vor, wofür auch die extrem niedrigen  $\Lambda$ -Werte

\* Die gute Übereinstimmung der von uns berechneten  $\Lambda_0$ -Werte mit Literaturangaben zeigt weiters, daß die in der *Fuoss-Kraus*-Analyse teilweise beobachteten Abweichungen vom linearen Kurvenverlauf nicht auf eine Solvolyse des Kations zurückzuführen sein können.

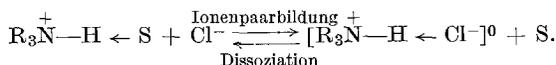
sprechen (Tab. 1)\*. Der in Tab. 4 angegebene  $K_{\text{Diss.}}$ -Wert in *NB* stellt einen mit vereinfachenden Annahmen abgeschätzten Näherungswert dar.

#### 4. Diskussion

Die gemäß Abschnitt 3 ermittelten Dissoziationskonstanten von Chinuclidinhydrochlorid sind in Tab. 4 zusammen mit den Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ , Dipolmomenten  $\mu$  und Donorzahlen *DN* der Lösungsmittel angegeben. Die Werte  $\Delta\Delta G_{\text{sv}}^S(\text{Cl}^-) = \Delta G_{\text{sv}}^S(\text{Cl}^-) - \Delta G_{\text{sv}}^{\text{AN}}(\text{Cl}^-)$  bedeuten die Differenzen aus freier Solvatationsenthalpie des Chloridions in dem jeweiligen Lösungsmittel *S* und dem Referenzlösungsmittel Acetonitril (*AN*).

Ein Vergleich der Dissoziationskonstanten mit  $\epsilon$  bzw.  $\mu$  (Tab. 2) zeigt, daß entgegen elementaren elektrostatischen Modellvorstellungen weder mit den Dielektrizitätskonstanten noch den Dipolmomenten ein funktioneller Zusammenhang besteht. So ist z. B. Chinuclidinhydrochlorid in *AN* und *NM* wesentlich schwächer dissoziiert als in *DMF* und *DMA*, obwohl diese Lösungsmittel praktisch die gleichen Dielektrizitätskonstanten aufweisen. In *AN* und *NB* werden trotz höherer Dipolmomente wesentlich kleinere Dissoziationskonstanten beobachtet als in *DMF*, *DMA* oder *DMSO*. Das Verhalten in *PDC* ist vom elektrostatischen Standpunkt aus völlig unerwartet: trotz wesentlich höheren Dipolmomentes und höherer Dielektrizitätskonstante ist  $K_{\text{Diss.}}$  in *PDC* um fast zwei Zehnerpotenzen kleiner als in *DMSO* und annähernd gleich groß wie in *DMA* oder *DMF*. Die Dissoziationskonstante in *NB* ist um mehr als zwei Zehnerpotenzen kleiner als in *DMF*, obwohl sich die Dielektrizitätskonstanten der beiden Lösungsmittel nur geringfügig unterscheiden.

Hingegen ist eine befriedigende Interpretation der Daten aus koordinationschemischer Sicht möglich, unter der Annahme, daß das an N gebundene Wasserstoffatom sowohl mit neutralen Lösungsmittelmolekülen, als auch mit Chloridionen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen kann.



Demnach kann die „Ionenpaar“-Bildung als Konkurrenzreaktion aufgefaßt werden, bei der ein Lösungsmittelmolekül durch ein Chloridion substituiert wird. Das gebildete Ionenassoziat wird nicht als echtes Kontaktionenpaar, sondern als Wasserstoffbrückenkomplex mit kovalenten Bindungsanteilen angesehen.

\* Die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0$  des Chinuclidinhydrochlorids in Nitrobenzol liegt bei etwa  $40 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ .

Betrachtet man das obige Gleichgewicht in einer Reihe von Lösungsmitteln ähnlicher Dielektrizitätskonstante, so wird die Lage des Gleichgewichtes sowohl von den nucleophilen, als auch den elektrophilen Eigenschaften der Lösungsmittel abhängen. Je stärker die Lösungsmittelmoleküle als Basen fungieren, um so schwerer werden diese durch Chloridionen verdrängt und um so mehr liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite.

Ein Maß für die *nucleophilen* Eigenschaften der Lösungsmittel stellt die „Donizität“,  $DN$ , dar<sup>14</sup>.

Weiters wird die Lage des Gleichgewichtes durch die Solvataion des Chloridions beeinflusst. Letzteres wird im freien Zustand stärker solvatisiert sein als im „Ionenpaar“, so daß mit zunehmend elektrophilem Charakter des Lösungsmittels das Gleichgewicht gleichfalls nach links verschoben wird.

Ein Maß für die *elektrophilen* Eigenschaften der Lösungsmittel ist die vor kurzem eingeführte „Akzeptorzahl“<sup>15</sup> bzw. der in Tab. 4 angegebene, schon früher verwendete  $\Delta\Delta G_{sv}(\text{Cl}^-)$ -Wert<sup>4,\*</sup>. Da es sich hier um das Assoziationsverhalten eines Chlorids handelt, erschien für die Interpretation der Meßergebnisse die Verwendung der  $\Delta\Delta G$ -Werte zweckmäßig. Letztere wurden aus den von *Parker* und Mitarb. bestimmten sogenannten „solvent activity coefficients“ berechnet<sup>4</sup>. Je stärker die elektrophilen Eigenschaften („Akzeptoreigenschaften“) eines Lösungsmittels sind, um so negativer ist der  $\Delta\Delta G$ -Wert.

Die größte Dissoziationskonstante wird in *DMSO* beobachtet. Dimethylsulfoxid hat von den hier untersuchten Lösungsmitteln die höchste Donizität und zudem mäßig gute elektrophile Eigenschaften. Die Abnahme der Dissoziationskonstanten in der Reihenfolge  $DMSO > DMF > DMA$  entspricht den in gleicher Reihenfolge abnehmenden elektrophilen Eigenschaften, während die Donorstärken ziemlich ähnlich sind. Der zwischen *DMSO* einerseits und *DMF*, *DMA* andererseits beobachtete große Sprung in den Werten der Dissoziationskonstante ist auf den größeren *Bornschen* Solvationsbeitrag in *DMSO* (das eine erheblich größere Dielektrizitätskonstante als *DMF* bzw. *DMA* aufweist) zurückzuführen.

Die Dissoziationskonstante in *AN* ist um rund eine Zehnerpotenz kleiner als in *DMF*. Acetonitril hat zwar stärkere Akzeptoreigenschaften als *DMF*, ist jedoch ein weitaus schwächerer Donor, so daß der Einfluß des nucleophilen Effektes überwiegt.

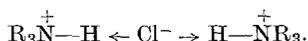
In *NM* und *AN* zeigt Chinuclidinhydrochlorid ähnliche Werte der Dissoziationskonstante. Nitromethan ist ein weitaus schwächerer

\* Zwischen beiden Größen besteht ein guter funktioneller Zusammenhang, der zur Abschätzung des in Tab. 4 angegebenen  $\Delta\Delta G$ -Wertes für *NB* benutzt wurde<sup>15</sup>.

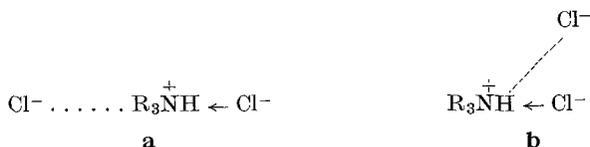
Donor als  $AN$ , aber gleichzeitig ein wesentlich stärkerer „Akzeptor“, so daß sich diese beiden Einflüsse weitgehend kompensieren. Die kleinste Dissoziationskonstante wird in  $NB$  beobachtet. Nitrobenzol ist ein schwacher Donor *und* ein schwacher Akzeptor, so daß — ungeachtet des hohen Dipolmomentes und der hohen Dielektrizitätskonstante — der Wasserstoffbrückenkomplex  $R_3NH^+Cl^-$  besonders stabil ist.

Bei größeren Unterschieden in den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel ist ein zusätzlicher Einfluß, bedingt durch die unterschiedlichen *Bornschen* Solvatationsbeiträge zu erwarten. So ist z. B. trotz praktisch gleicher Donor- und Akzeptoreigenschaften von  $AN$  und  $PDC$  die Dissoziationskonstante in letzterem beträchtlich größer, was auf die höhere Dielektrizitätskonstante von  $PDC$  zurückzuführen ist\*.

Wie schon in Abschnitt 3 erwähnt, weisen die Ergebnisse der *Fuoss-Kraus*-Analyse auf die Bildung höherer Ionenaggregate, und zwar z. T. bereits in relativ verdünnten Lösungen hin. Solche Ionenaggregate wurden bisher nur in Lösungsmitteln mit sehr niedriger Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon \leq 10$ ) nachgewiesen<sup>5</sup>. Die Tatsache, daß solche Effekte auch in Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon \geq 35$  auftreten, deutet darauf hin, daß die Bildung dieser Ionenaggregate nicht durch elektrostatische, sondern primär durch koordinationschemische Wechselwirkungen bedingt ist. Auf Grund koordinationschemischer Betrachtungen dürfte es sich dabei wahrscheinlich um *Tripelkationen* handeln, in denen ein Chloridion als Brückenligand zwischen den sauren „ $NH^+$ “-Wasserstoffen zweier Ammoniumkationen fungiert.



Eine gleichzeitige Bildung von *Tripelanionen* ist aus koordinationschemischer Sicht auszuschließen und scheidet auch auf Grund elementar elektrostatischer Betrachtungen aus, da nur Anordnungen der Ionen möglich sind bei denen entweder zu große interionische Abstände (Fall **a**) oder zu starke Abstoßungskräfte zwischen den Chloridionen (Fall **b**) auftreten um eine merkliche Tripelanionenbildung zu erlauben.



\* Über Versuche zur annähernd quantitativen Wiedergabe der experimentell bestimmten Dissoziationskonstanten durch Berücksichtigung der unterschiedlichen Donor-, Akzeptor- *und* dielektrischen Eigenschaften der Lösungsmittel soll an anderer Stelle berichtet werden.

Für das Vorliegen koordinationschemischer Wechselwirkungen spricht auch die Tatsache, daß die Bildung der Clusterionen vor allem von den nucleophilen und elektrophilen Eigenschaften (nicht aber von den Dielektrizitätskonstanten) der Lösungsmittel abhängt. Demgemäß ist der Effekt am stärksten in *NB*, dem Lösungsmittel mit den schwächsten Donor- und Akzeptoreigenschaften. Deutlich ausgeprägt, wenngleich schwächer als in *NB*, ist die Clusterionenbildung in *NM* und *AN*, die — pauschal betrachtet — als mäßig stark koordinierende

Tabelle 6. Experimentelle und berechnete Dissoziationskonstanten von Chinuclidinhydrochlorid,  $t = 25^\circ\text{C}$ , Zentrum-zu-Zentrum-Abstand 311 pm

Lösungsmittel	$K_{\text{Diss.}}$ , Mol/l		
	Experimentell	<i>Fuoss</i>	<i>Bjerrum</i>
<i>DMSO</i>	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$2,78 \cdot 10^{-1}$	$1,47 \cdot 10^{-1}$
<i>DMA</i>	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$
<i>DMF</i>	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$9,70 \cdot 10^{-2}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$
<i>PDC</i>	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$8,24 \cdot 10^{-1}$	$7,75 \cdot 10^{-1}$
<i>AN</i>	$6,03 \cdot 10^{-5}$	$8,90 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \cdot 10^{-2}$
<i>NM</i>	$3,74 \cdot 10^{-5}$	$9,70 \cdot 10^{-2}$	$4,93 \cdot 10^{-2}$
<i>NB</i>	$\approx 10^{-6}$	$7,32 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-2}$

Lösungsmittel gegenüber dem Substrat fungieren (*NM*: schwacher Donor, starkes Elektrophil; *AN*: mittelstarker Donor, mittelstarkes Elektrophil). In *PDC*, das ähnliche nukleophile und elektrophile Eigenschaften wie *AN* aufweist, ist die Bildung höherer Ionenaggregate nicht mehr nachweisbar, was auf die wesentlich höhere Dielektrizitätskonstante des *PDC* zurückzuführen ist.

Für das Vorliegen koordinationschemischer Wechselwirkungen sprechen schließlich auch die gefundenen Werte der Dissoziationskonstante, welche wesentlich kleiner sind als die nach *Fuoss*<sup>16</sup> bzw. *Bjerrum*<sup>5</sup> berechneten (Tab. 6). Dies zeigt auch, daß es in den untersuchten Lösungsmitteln zu keiner Bildung lösungsmittelseparierter Ionenpaare kommt.

## 5. Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß das Assoziationsverhalten von Chinuclidinhydrochlorid in verschiedenen aprotonischen Lösungsmitteln auf Basis elementar elektrostatischer Betrachtungen nicht interpretiert werden kann. Sowohl Gang als auch Größe der Dissoziationskonstanten sprechen für das Vorliegen von Wasserstoff-

brückenwechselwirkungen zwischen den an N gebundenen H-Atomen und den Lösungsmittelmolekülen bzw. dem Chloridion. Diese Ergebnisse bestätigen damit auch die schon früher erhobene Forderung<sup>1</sup>, daß sogenannte Kontaktionenpaare in vielen Fällen besser als un-ionisierte Einheiten mit mehr oder weniger starken kovalenten Bindungsanteilen zu betrachten seien.

Eine befriedigende Interpretation der experimentellen Daten wird auf koordinationschemischer Basis gegeben, durch Berücksichtigung der unterschiedlichen nucleophilen und elektrophilen Eigenschaften der Lösungsmittel. Bei großen Unterschieden in den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel müssen auch die unterschiedlichen Beiträge der *Born-Solvatation* in Rechnung gestellt werden.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2277) danken wir für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

### Literatur

- <sup>1</sup> V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer, 1971.
- <sup>2</sup> U. Mayer und V. Gutmann, Structure and Bonding **12**, 113 (1972); V. Gutmann, Coord. Chem. Rev. **18**, 225 (1976).
- <sup>3</sup> M. Linhard, Z. Elektrochem. **50**, 224 (1944); I. L. Jenkins und C. B. Monk, J. Chem. Soc. **1951**, 68; E. W. Davies und C. B. Monk, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5032 (1958); F. A. Posey und H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 15 (1956); I. R. Lantzke und D. W. Watts, Austral. J. Chem. **19**, 969 (1966); N. Tanaka, K. Ogino und G. Sato, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 366 (1966); W. A. Millen und D. W. Watts, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6858 (1967).
- <sup>4</sup> U. Mayer, Pure Appl. Chem. **41**, 291 (1975).
- <sup>5</sup> H. S. Harned und B. B. Owen, Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York: Reinhold, 1958.
- <sup>6</sup> R. M. Fuoss und L. Onsager, J. Physic. Chem. **61**, 668 (1957).
- <sup>7</sup> K. Kösters, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 1975.
- <sup>8</sup> D. E. Arrington und E. Griswold, J. Physic. Chem. **74**, 123 (1970).
- <sup>9</sup> G. R. Lester, T. A. Gover und P. G. Sears, J. Physic. Chem. **60**, 1076 (1956).
- <sup>10</sup> P. G. Sears, E. D. Wilhoit und L. R. Dawson, J. Physic. Chem. **59**, 373 (1955).
- <sup>11</sup> L. M. Mukherjee, D. P. Boden und R. Lindauer, J. Physic. Chem. **74**, 1942 (1970).
- <sup>12</sup> D. F. Evans, C. Zawoyski und R. L. Kay, J. Physic. Chem. **69**, 3878 (1965); G. Kortüm, S. D. Gokhale und H. Wilski, Z. Phys. Chem. [Frankfurt] **4**, 286 (1955).
- <sup>13</sup> A. K. R. Unni, L. Elias und H. I. Schiff, J. Physic. Chem. **67**, 1216 (1963); R. L. Kay, S. C. Blum und H. I. Schiff, J. Physic. Chem. **67**, 1223 (1963).

- <sup>14</sup> V. Gutmann und E. Wyckera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 257 (1966);  
V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*. Wien-  
New York: Springer. 1968.
- <sup>15</sup> U. Mayer, V. Gutmann und W. Gerger, *Mh. Chem.* **106**, 1235 (1975).
- <sup>16</sup> R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5059 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. V. Gutmann*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Technische Universität Wien*  
*Getreidemarkt 9*  
*A-1060 Wien*  
*Österreich*

---

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien.—  
Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien,  
und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag,  
Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,  
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder,  
Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21,  
A-1070 Wien.

Printed in Austria